

Strona czasopisma: <http://analit.agh.edu.pl/>

Wpływ atmosfery gazowej na przewodnictwo elektryczne spieków z tlenku cyrkonu stabilizowanego itrem (3YSZ)

The influence of gaseous atmosphere on electrical conductivity of the sintered yttrium stabilized with zirconium oxide (3YSZ)

Ewelina Stępień^[a], Jan Wyrwa^[a]

[a] AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

ABSTRAKT: W niniejszej pracy zastosowano technikę spektroskopii impedancyjnej do określenia wpływu atmosfery gazowej na przewodnictwo spieków z tlenku cyrkonu stabilizowanego itrem (3YSZ). Pierwszym etapem badań było przygotowanie proszku tlenku cyrkonu stabilizowanego itrem przy wykorzystaniu metody żelatynowej. W ten sposób uzyskano materiał o białej barwie i zawartości 97% mol. tlenku cyrkonu oraz 3% mol. tlenku itru. Przy użyciu spektrometru częstotliwościowego wykonano znaczną ilość pomiarów w zakresie temperatur 300-700°C w trzech wybranych atmosferach: powietrza, mieszaninie gazów (10% wodoru, 90% argonu oraz powietrza po wodorze). Wyniki zestawiono w postaci wykresów Niquist'a oraz wykresów energii aktywacji dla próbki z elektrodą srebrną oraz platynową.

ABSTRACT: In this study, the technique of impedance spectroscopy was applied to determine the effect of gaseous atmosphere on electrical conductivity of the sintered yttrium stabilized with zirconium oxide (3YSZ). First stage of the research was preparation of yttrium powder stabilized with zirconium oxide by using the gelatine method. In this way, the received material of white colour and content of 97% mol. zirconium oxide and 3% yttrium was obtained. Using the frequency spectrometer a large number of measurements in the temperature range of 300-700°C for three selected atmospheres: air, air after hydrogen and mixture: 10% hydrogen, 90% argon, was made. The results are summarized in graphs of Niquist'a and charts of activation energy of a sample with a silver electrode and the platinum.

1. Wstęp

Ceramika cyrkonowa od lat reprezentuje okazałą grupę materiałów o niezwykłych właściwościach oraz budzi szerokie zainteresowanie wśród inżynierów i naukowców. Cechy tych materiałów są unikatowe i niespotykane wśród innych wyrobów, a to za sprawą głównie występującego polimorfizmu. Odmiany czystego tlenku cyrkonu (ZrO_2) o symetrii jednoskośnej sprawdzają się jako materiały będące izolatorami elektrycznymi, ale za to posiadają niskie właściwości mechaniczne. Jeśli chodzi o stabilizowane odmiany tlenku cyrkonu o symetrii tetragonalnej, bądź regularnej cechują się one bardzo dobrymi właściwościami mechanicznymi oraz niezwykle szybkim przewodnictwem jonowym [1].

Badania nad tlenkiem cyrkonu (ZrO_2) rozpoczęły się praktycznie od momentu, gdy tacy naukowcy jak Garvie, Pascoe i Hannink odkryli „tworzywo cyrkonowe umocnione przemianą” [2]. Uznano wówczas, że istnieje silna zależność pomiędzy budową materiału a jego badanymi właściwościami użytkowymi. Domieszkowanie materiałów na bazie tlenku cyrkonu poszerza automatycznie ich skalę zastosowań, dlatego doskonale spełniają funkcję zarówno jako tworzywa konstrukcyjne, ale też takie które można spotkać w świecie medycyny (protetyka stomatologiczna, ortopedia).

W niniejszej pracy przedmiotem badań był tlenek cyrkonu stabilizowany itrem, który uzyskano metodą żelatynową a następnie spiekano w celu wykonania pastylek przeznaczonych do badań techniką elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (EIS). Na podstawie uzyskanych widm impedancyjnych, dobrano odpowiednie układy zastępcze, które miały za zadanie pomóc w

wyznaczeniu wartości impedancji. Pomiary wykonano w zakresie temperatur 300-700°C, korzystając z wybranych atmosfer gazowych.

Przedmiotem badań był materiał na bazie tlenku cyrkonu ZrO_2 stabilizowanego itrem. Tlenek cyrkonu reprezentuje najstarsze tworzywa z grupy ceramiki tlenkowej ze względu na niezwykle właściwości użytkowe i możliwość modyfikacji.

Celem niniejszej pracy było określenie wpływu atmosfery gazowej na przewodnictwo elektryczne tlenku cyrkonu stabilizowanego itrem, przeprowadzając pomiary w zakresie temperatur 300-700°C. Technika stosowaną podczas badań była elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna (EIS).

Zakres badań obejmował:

- Syntezę tlenku cyrkonu stabilizowanego itrem
- Przygotowanie próbek w postaci pastylek
- Przygotowanie układu do pomiarów impedancji za pomocą elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej
- Pomiar impedancji w zakresie temperatur 300-700°C, w atmosferze: powietrza, powietrza po wodorze oraz mieszaniny 10% wodoru i 90% argonu

2. Opis eksperymentu

2.1. Preparatyka materiału w celu przeprowadzenia badań za pomocą techniki EIS

Pierwszym etapem badań było przygotowanie proszku tlenku cyrkonu stabilizowanego itrem przy wykorzystaniu metody żelatynowej. W ten oto sposób uzyskano materiał (3YSZ) o białej barwie i zawartości 97 % mol. tlenku cyrkonu ZrO_2 oraz 3% mol. tlenku itru (Y_2O_3).

2.2. Opis metody żelatynowej

W celu przygotowania proszku metodą żelatynową użyto roztworów $ZrO(NO_3)_2$ i $Y(NO_3)_3$ oraz żelatyny firmy POCH CZDA. Metoda ta składała się z następujących etapów:

- 1) W celu otrzymania mieszaniny zawierającej 97% mol. cyrkonu oraz 3% mol. itru zmieszano ze sobą w odpowiednich ilościach przygotowane wcześniej roztwory azotanu cyrkonu $ZrO(NO_3)_2$ i azotanu itru $Y(NO_3)_3$.
- 2) 30 g żelatyny rozpuszczono w objętości 500 ml wody destylowanej.
- 3) Uzyskany roztwór podgrzano do temperatury 60°C i mieszano do momentu całkowitego rozpuszczenia się żelatyny korzystając z mieszadła mechanicznego.
- 4) Po ostudzeniu roztworu do temperatury pokojowej stopniowo dodawano roztwór $ZrO(NO_3)_2$ i $Y(NO_3)_3$. Całość mieszano za pomocą mieszadła mechanicznego.
- 5) Powstały żół przemieszono do suszarki na okres 8 h (w temperaturze 230°C).
- 6) Wysuszony materiał rozdrobniono przy użyciu młynka żelaznego.
- 7) Uzyskany proszek poddano kalcynacji na okres 5 h (w temperaturze 600°C), a następnie zmielono i przesiano.

Z przesianego materiału uformowano pastylki korzystając z prasy hydraulicznej przy ciśnieniu 50 MPa. Uzyskane pastylki poddano procesowi spiekania przez okres 24 godzin w temperaturze 1200°C.

2.3 Techniki badawcze użyte w doświadczeniu

W czasie wykonywania pracy badawczej skorzystano z elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (EIS).

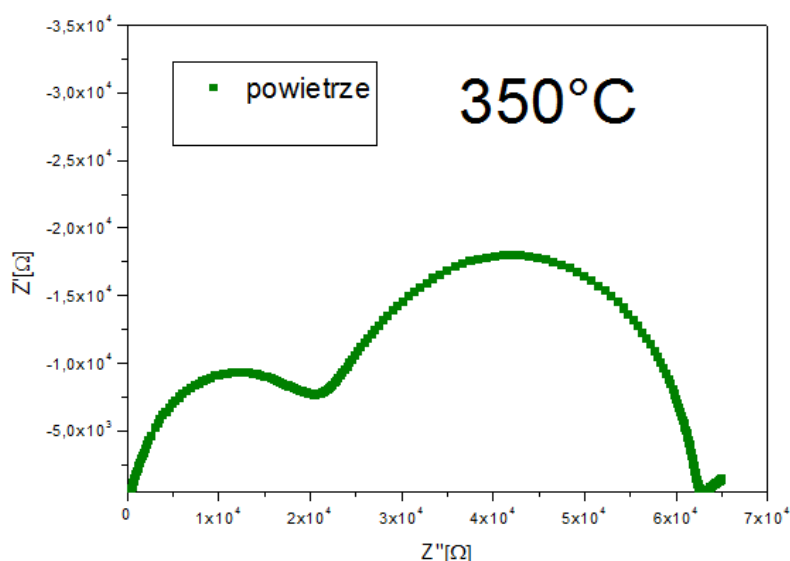
Badanie przeprowadzone tą techniką wymagało użycia spektrometru częstotliwościowego firmy SOLARTRON SI 1260. Wykonano liczne pomiary w założonym wcześniej zakresie temperatur (300-700°C) i częstotliwości ($0,1-10^7$ Hz) oraz atmosferach (powietrze, powietrze po wodorze, a także

10% wodoru-90% argonu) z elektrodą srebrną i platynową. Pomiary wykonano trzykrotnie, a ze względu na dużą powtarzalność, w pracy umieszczono wyniki z trzecich serii pomiarowych.

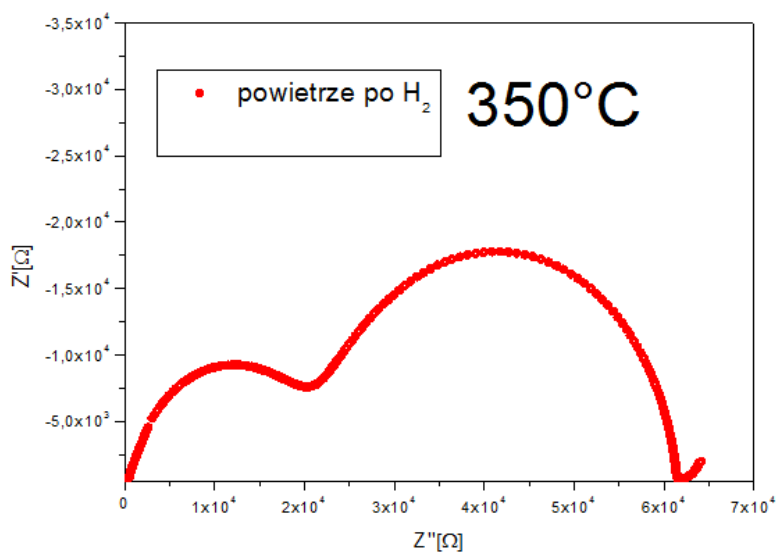
3. Wyniki i dyskusja

Rysunki 1-6 przedstawiają wybrane wykresy Nyquist'a porównujące zachowanie się próbki w atmosferze powietrza, powietrza po wodorze oraz mieszaninie gazów (10% wodoru, 90% argonu) dla elektrody srebrnej oraz platynowej w temperaturach 350°C, 650°C i 700°C. Użyte elektrody oraz zmiana atmosfery znacząco wpłynęła na przebieg widm impedancyjnych.

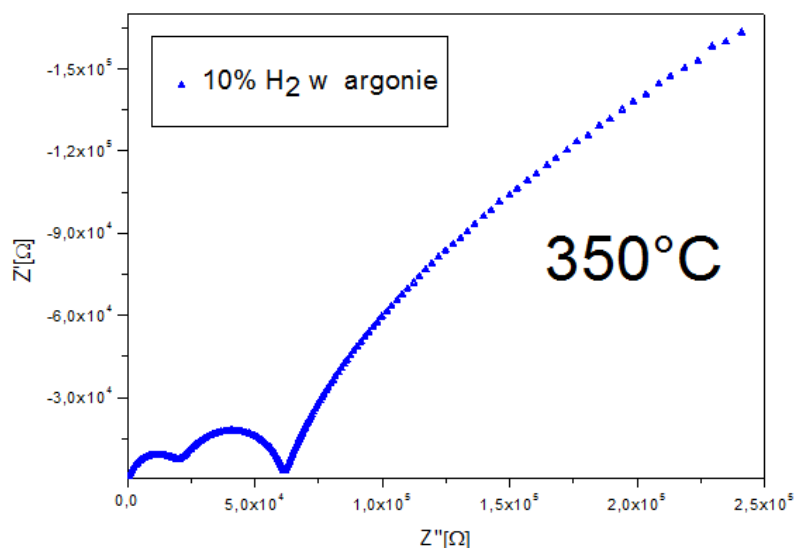
W temperaturze 350°C widmo impedancyjne dla powietrza (Rys.1a) oraz powietrza po wodorze (Rys.1b) przedstawia dwa półokręgi (pierwszy w niskich częstotliwościach a drugi w średnich częstotliwościach), natomiast w mieszaninie gazów (10% wodoru, 90% argonu, Rys.1c) pojawił się dodatkowo charakterystyczny łuk przypadający dla wysokich częstotliwości. Jak podaje literatura [3], w niskich częstotliwościach na kształt widm impedancyjnych wpływa kontakt próbki z zastosowaną elektrodą, w średnich istniejące granice ziaren, zaś w wysokich procesy zachodzące we wnętrzu ziaren badanego materiału. Dla temperatur 650°C oraz 700°C (Rys.2,3) widma impedancyjne są widoczne jedynie dla próbki, którą badano w atmosferze 10% wodoru. Stwierdzono, że w wysokich temperaturach (powyżej 500°C) to właśnie przewodnictwo we wnętrzu ziaren determinuje przewodnictwo całego materiału. W temperaturach 600 °C oraz 700 °C można zaobserwować, że widma impedancyjne odpowiadające atmosferze 10% wodoru oraz powietrza po wodorze przyjmują kształt paraboli, która zakrzywia się wraz ze wzrostem temperatury.



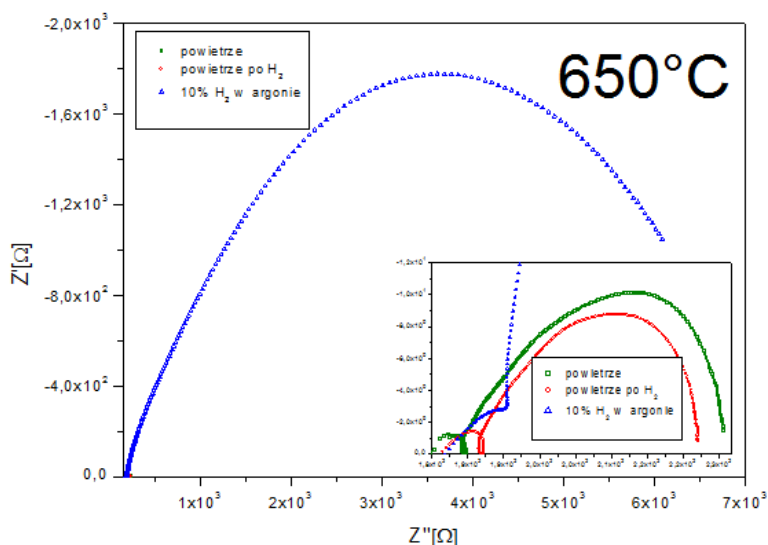
Rys.1a Wykresy Nyquist'a dla próbki z elektrodą srebrną w temperaturze 350°C, w atmosferze powietrza.



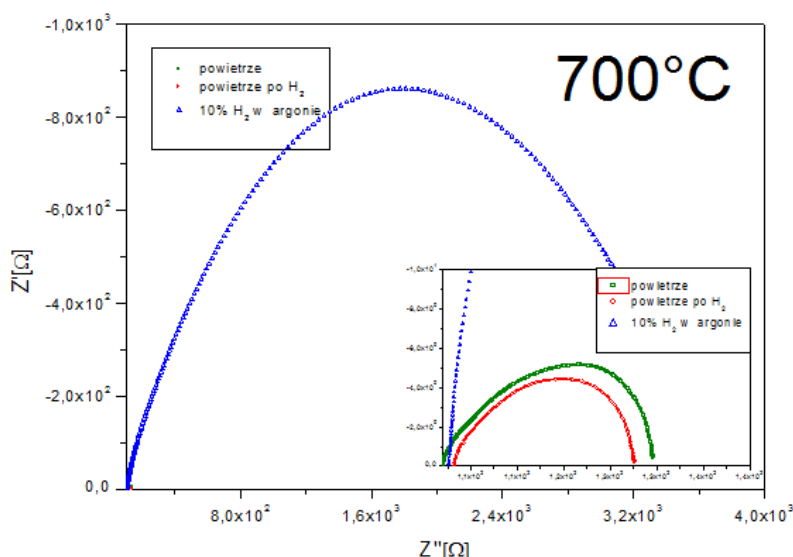
Rys.1b Wykresy Nyquist'a dla próbki z elektrodą srebrną w temperaturze 350°C, w atmosferze 10% wodoru.



Rys.1c Wykresy Nyquist'a dla próbki z elektrodą srebrną w temperaturze 350°C, w atmosferze powietrza po wodorze.

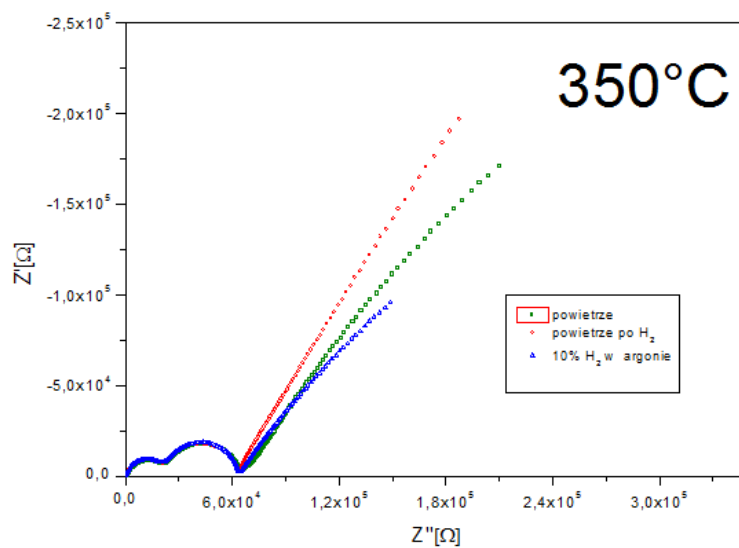


Rys.2 Wykresy Nyquist'a dla próbki z elektrodą srebrną w temperaturze 650°C, w wybranych atmosferach.

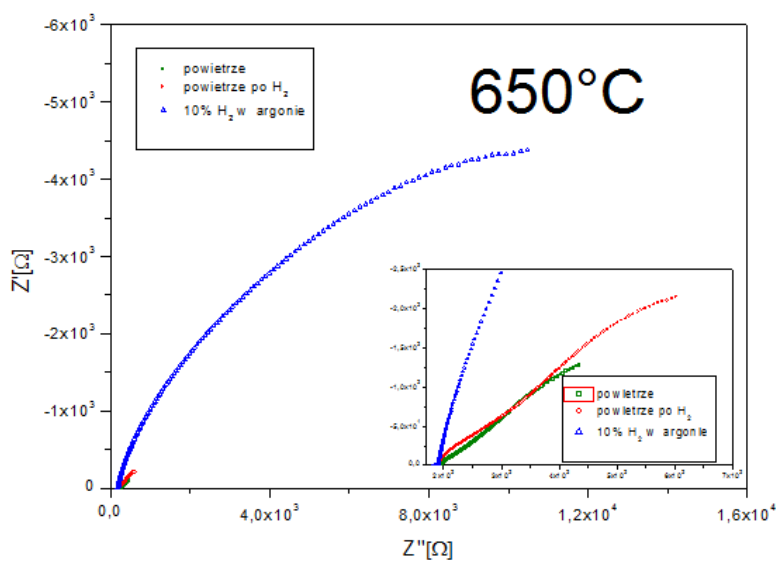


Rys.3 Wykresy Nyquist'a dla próbki z elektrodą srebrną w temperaturze 700°C, w wybranych atmosferach.

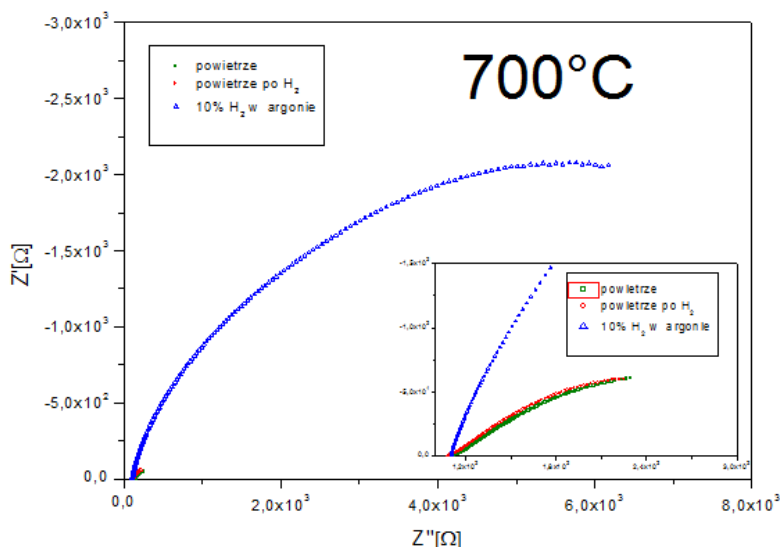
Rysunki 4,5 oraz 6 przedstawiają wybrane widma impedancyjne dla próbki z elektrodą platynową w tych samych atmosferach oraz temperaturach co próbka z elektrodą srebrną. W temperaturze 350 °C kształt widm jest taki sam we wszystkich stosowanych atmosferach, dodatkowo uzyskano odtwarzalne wyniki w atmosferze 10% wodoru dla próbki z elektrodą srebrną oraz platynową. Każdy z wykresów składa się z dwóch półkolegów oraz linii prostej. Półkole te mogą oznaczać, że reakcje elektrodowe są kontrolowane przez szybkość przeniesienia ładunku, zaś prosta nachylona do osi Z' wpływie o wpływie procesów transportu masy[3]. Świadczą również o tym, że zachodzenie procesów nieodwracalnych, czyli takich w których proces transportu masy, jest zjawiskiem zachodzącym szybciej niż proces przeniesienia ładunku [4].



Rys.4 Wykresy Nyquist'a dla próbki z elektrodą platynową w temperaturze 350°C, w wybranych atmosferach.



Rys.5 Wykresy Nyquist'a dla próbki z elektrodą platynową w temperaturze 650°C, w wybranych atmosferach.



Rys.6 Wykresy Nyquista dla próbki z elektrodą platynową w temperaturze 700°C, w wybranych atmosferach.

Nietypowy przebieg widm odnotowano dla temperatury 650 °C oraz 700 °C w kształcie niepełnych półokręgów. W konsekwencji może to oznaczać zajście reakcji w układzie punktów potrójnych (gaz-metal-ceramika) a sam przebieg reakcji przedstawia równanie:



Zaobserwowano znaczny wzrost oporu materiału dla próbki w atmosferze 20% wodoru. W tym przypadku kształt widm świadczy o procesach odwracalnych, gdzie proces transportu masy przebiega wolniej niż w przypadku przeniesienia ładunku [4].

Otrzymane pomiary impedancyjne wykorzystano do dalszych analiz w celu wyznaczenia oporności próbek oraz uzyskania wykresów energii aktywacji pozwalającymi określić przewodnictwo elektryczne materiału z tlenku cyrkonu stabilizowanego itrem.

Wykresy energii aktywacji przedstawiają zależność logarytmu naturalnego z iloczynu temperatury i przewodności od funkcji 1/T. Wielkość tej energii wyliczono z wykorzystaniem wzoru Arrheniusa i stanowi ona sumę aktywacji ruchliwości nośników.

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} \exp \frac{E_a}{RT} \quad (2)$$

gdzie:

σ_0 – przewodnictwo elektryczne

E_a – energia aktywacji

T – temperatura

R – stała gazowa ($R \approx 0,008314 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$)

Korzystając z powyższej zależności wyprowadzono wzór na energię aktywacji:

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} \exp \frac{E_a}{RT} / T \quad (3)$$

$$\sigma T = \sigma_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} / \sigma_0 \quad (4)$$

$$\frac{\sigma T}{\sigma_0} = e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (5)$$

$$\ln\left(\frac{\sigma T}{\sigma_0}\right) = -\frac{E_a}{RT} \quad (6)$$

$$\ln(\sigma T) - \ln\sigma_0 = -\frac{E_a}{RT} \quad (7)$$

$$\ln(\sigma T) = \ln\sigma_0 - \frac{E_a}{RT} \quad (8)$$

Po wyprowadzeniu wzoru na energię aktywacji otrzymane równanie podstawiono do wzoru będącego zależnością funkcji $\ln(\sigma T)$ od $1/T$. Funkcja ta ma charakter liniowy i ma postać:

$$y = b - ax \quad (9)$$

gdzie:

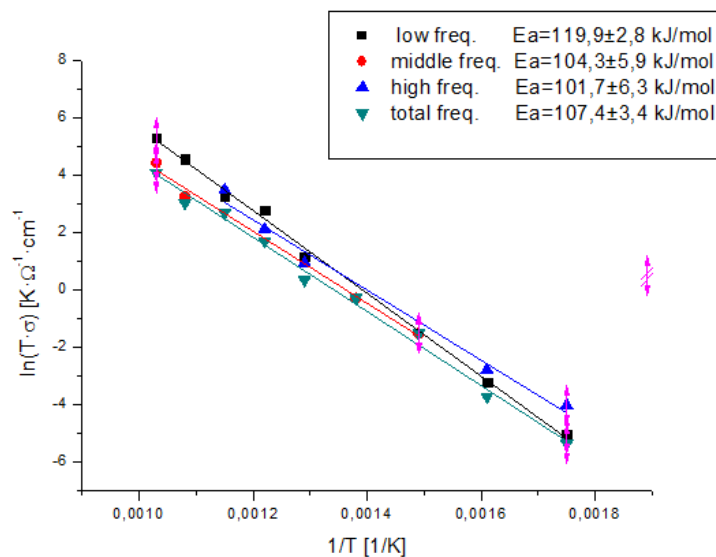
$$y = \ln(\sigma T) \quad (10)$$

$$b = \ln\sigma_0 \quad (11)$$

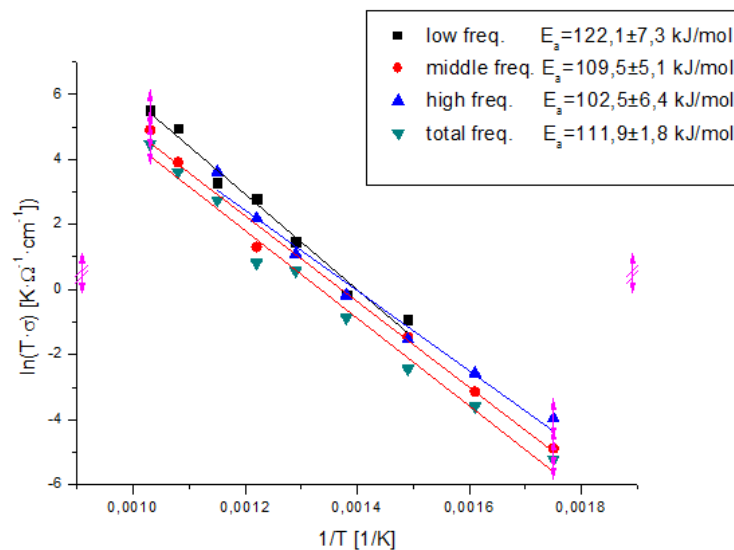
$$a = -\frac{E_a}{R} \quad (12)$$

$$x = \frac{1}{T} \quad (13)$$

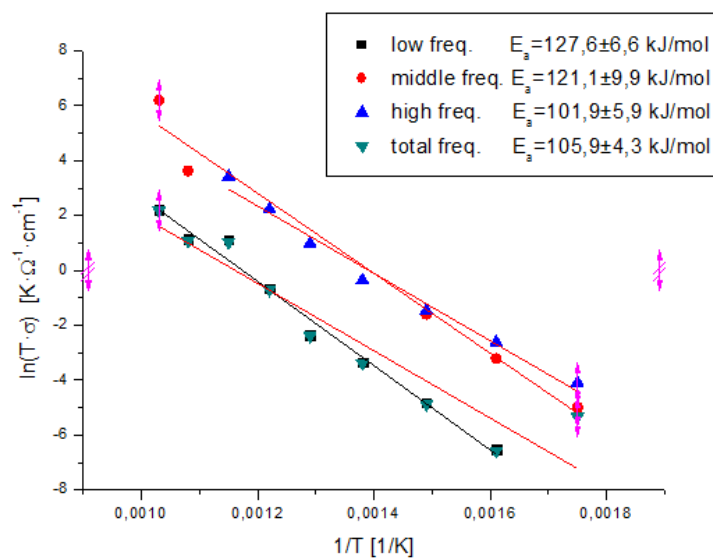
Wykresy energii aktywacji wykonano dla próbek w atmosferze powietrza oraz powietrza po wodorze i przedstawiono na Rys. 7-10.



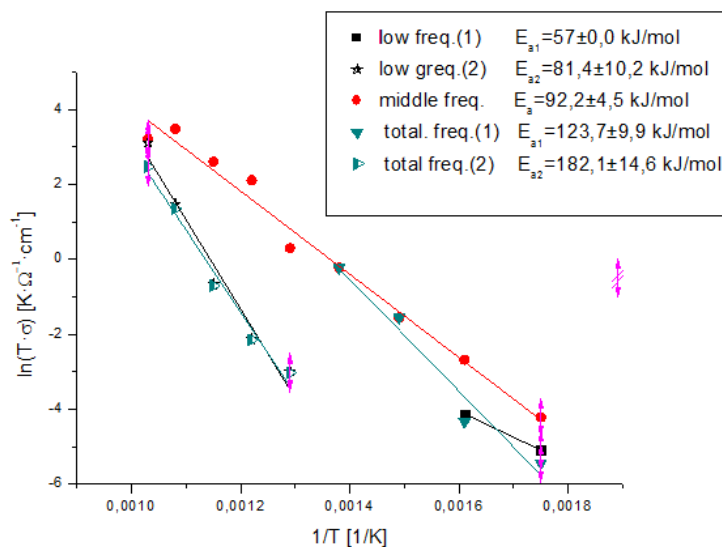
Rys.7 Wykres energii aktywacji dla próbki z elektrodą srebrną, w temperaturze 300-700°C, w atmosferze powietrza.



Rys.8 Wykres energii aktywacji dla próbki z elektrodą srebrną, w temperaturze 300-700°C, w atmosferze powietrza po wodrze.



Rys.9 Wykres energii aktywacji dla próbki z elektrodą platynową, w temperaturze 300-700°C, w atmosferze powietrza.



Rys.10 Wykres energii aktywacji dla próbki z elektrodą platynową, w temperaturze 300-700°C, w atmosferze powietrza po wodorze.

Energia aktywacji jest określana jako wielkość powstającej bariery energetycznej, jaką ma do pokonania układ reagujących ze sobą indywidualności chemicznych (np. atomów, cząsteczek, jonów), by doszło do reakcji chemicznej. Istnieje zatem związek pomiędzy energią aktywacji a szybkością reakcji. Wraz ze wzrostem energii aktywacji E_a , szybkość reakcji ulega zmniejszeniu. Dodatkowo katalizatory powodują obniżenie energii aktywacji, najczęściej poprzez powstawanie przejściowych kompleksów z użytymi substratami [5]. Takim katalizatorem jest właśnie użyta elektroda srebrna, która powoduje redukcję tlenu w układzie. Rys. 7 i Rys.8 przedstawiają wykresy energii aktywacji dla próbki z elektrodą srebrną odpowiednio w atmosferze powietrza oraz powietrza po wodorze. Zaobserwowano dużą odwracalność energii względem wodoru oraz brak aktywacji innych nośników. Wartości energii aktywacji w całym zakresie częstotliwości ($0,1-10^7$ Hz) są do siebie zbliżone. Podobna sytuacja występuje w przypadku próbki z elektrodą platynową w atmosferze powietrza (Rys.9). Energie aktywacji w poszczególnych zakresach częstotliwości nieznacznie ulegają zmianie. Natomiast dla tej samej próbki w atmosferze powietrza po wodorze energia aktywacji ulega zwiększeniu wraz ze wzrostem częstotliwości. Oznacza to nic innego jak hamowanie przebiegu reakcji przez nieznaną mechanizm reakcji. Sumaryczna energia aktywacji dla próbki w atmosferze powietrza po wodorze jest prawie dwa razy większa od próbki badanej w atmosferze samego powietrza.

Podsumowanie

Przedmiotem pracy badawczej było określenie wpływu atmosfery gazowej na przewodnictwo elektryczne spieków z tlenku cyrkonu stabilizowanego itrem (3YSZ). Pośrednim etapem pracy była synteza elektrolitu stałego (3YSZ). Do pomiaru przewodnictwa elektrycznego wykorzystano technikę spektroskopii impedancyjnej, która pozwala określić własności elektryczne materiału. Wyniki pomiarów przedstawiono w postaci licznych wykresów impedancyjnych, których przebieg zmieniał się wraz ze wzrostem temperatury. Oprócz tego na podstawie wielkości oporności próbek wykonano wykresy energii aktywacji. Próbka z elektrodą srebrną wykazuje odwracalność energii aktywacji względem wodoru, natomiast próbka z elektrodą platynową posiada większą energię aktywacji w atmosferze powietrza po wodorze niż w samym powietrzu.

Literatura

- [1] F.S. Taylor, Historia nauka przyrodniczych w zarysie, PWN, Warszawa 1962
- [2] W. Pyda, Rozprawa habilitacyjna w cyklu publikacji na temat : „Wybrane zagadnienia inżynierii konstrukcyjnych tworzyw cyrkonowych”, Kraków 2009
- [3] E.Bursakov, J.R. Mac Donald, eds., Impedance Spectroscopy; Theory, Experiment and Applications, 2nd ed., Wiley Interscience Publications, 2005
- [4] Subbarao E.C., Zirconia – an overview, w Advances in Ceramics, t.3, Science and Technology of Zirconia, wyd.A.H. Hauer, L.W. Hobbs, American Ceramic Society, Columbus, 1981,s 1-24
- [5] S. Strzałkowski, Podstawy fizyki ciała stałego, Wydawnictwa Politechniki Warszawskiej, Warszawa 1981.